

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 816 311

②1 N° d'enregistrement national :

00 14202

⑤1 Int Cl⁷ : C 08 F 2/38, C 08 F 293/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.11.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.05.02 Bulletin 02/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DESTARAC MATHIAS, LEISING
FREDERIC, DUREAULT ALEX, TATON DANIEL, GNA-
NOU YVES et GUERRERO SANTOS RAMIRO.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤4 SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS OBTENUS PAR POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration d'un polymère de première génération qui comprend
une étape de polymérisation radicalaire d'une composition
comprenant:
- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- au moins un composé organique cyclique comportant
au moins un groupement tétrathiophosphate.

FR 2 816 311 - A1



BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire donnant accès à des polymères à blocs, ainsi que les polymères à blocs ainsi obtenus.

Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène, et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des contraintes de mise en oeuvre sévères.

La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Cependant, jusqu'à récemment il n'existait pas de procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

En polymérisation radicalaire conventionnelle, les macroradicaux en croissance ont une réactivité non-sélective : les chaînes se terminent de façon irréversible par couplage ou dismutation. Par conséquent, il est très difficile de contrôler la structure des chaînes. Les possibilités d'obtenir des polymères fonctionnels, téléchéliques ou des copolymères à blocs sont très limitées. Récemment, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". Plusieurs techniques ont été mises au point, dans lesquelles les extrémités de chaînes polymères peuvent être réactivées grâce à une réaction de terminaison ou de transfert réversible (équilibre espèce dormante/espèce active).

La polymérisation radicalaire contrôlée présente les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
 - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
 - une distribution des masses resserrée,

3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est inférieure à la vitesse de propagation) et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

Plusieurs approches ont été décrites pour contrôler la polymérisation radicalaire par réaction de terminaison réversible. La plus couramment citée consiste à introduire dans le milieu des contre-radicaux qui se combinent de façon réversible avec les macroradicaux en croissance, comme par exemple les radicaux nitroxy (Georges *et al.*, *Macromolecules*, **26**, 2987,(1993)). Cette technique est caractérisée par des températures élevées pour rendre la liaison C-O labile. Une autre méthode appelée *Atom Transfer Radical Polymerization* fait appel à des sels de métaux de transition associés à des ligands organiques et un amorceur qui est généralement un halogénure organique ; le contrôle de la polymérisation est rendu possible par le clivage réversible de la liaison C-Halogène (Matyjaszewski K., demande de brevet WO 96/30421). Un inconvénient de cette polymérisation est qu'il reste une quantité importante de métal dans le milieu réactionnel en fin de polymérisation. Otsu (Otsu *et al.*, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **3**,127-132,(1982), Otsu *et al. ibid*, **3**,123-140,(1982), Otsu *et al.*, *Polymer Bull.*, **7**,45,(1984), *ibid*, **11**,135,(1984), Otsu *et al.*, *J.Macromol. Sci. Chem.*, **A21**,961,(1984), Otsu *et al.*, *Macromolecules*, **19**,2087,(1989)), a montré que certains sulfures organiques, particulièrement les dithiocarbamates, permettaient sous irradiation UV de faire croître des chaînes de façon contrôlée. Le principe repose sur la photolyse de la liaison C-S qui régénère le macroradical carboné, d'une part, et le radical dithiocarbamyl, d'autre part. Le caractère contrôlé de la réaction est dû à la réversibilité de la liaison C-S sous irradiation UV. Il est ainsi possible d'obtenir des copolymères à blocs. En revanche la constante d'équilibre d'activation / désactivation n'est pas très favorable au regard de la vitesse de propagation ce qui a pour conséquence de générer des

distributions de masses moléculaires relativement larges. Ainsi, l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) est compris entre 2 et 5 (Otsu *et al.*, 25, 7/8, 643-650, (1989)).

Concernant les méthodes basées sur un transfert réversible, on peut citer

5 l' Iodine Transfer Polymerization (ITP) développée par Tatemoto (Tatemoto *et al.*, EP 272698, Daikin Industries Ltd), redécouverte par Matyjaszewski plus récemment et rebaptisée "Degenerative Transfer" (Matyjaszewski *et al.*, *Macromolecules*, 28, 2093 (1995)). Les demandes de brevet WO 98/01478 au nom de Dupont de Nemours et WO 99/35178 au nom de Rhodia Chimie

10 décrivent l'utilisation d'agents de transfert réversible par addition-fragmentation de type dithioester $RSC=SR'$ pour la synthèse de copolymères à architecture contrôlée. Une autre famille d'agents de transfert réversible, les xanthates $RSC=SOR'$, a été décrite dans la demande de brevet WO 98/58974 de la société Rhodia Chimie comme précurseurs de copolymères à blocs. Le contrôle de la

15 polymérisation radicalaire par des dithiocarbamates $RS(C=S)NR_1R_2$ a également été récemment décrit dans les demandes de brevets WO 99/35177 au nom de Rhodia et WO 99/31144 au nom de Dupont de Nemours.

La polymérisation radicalaire contrôlée présente un avantage sur la polymérisation radicalaire conventionnelle lorsqu'il s'agit de préparer des chaînes

20 de bas poids moléculaires et fonctionnalisées (télomères réactifs). De tels polymères sont recherchés pour des applications spécifiques telles que, par exemple, revêtements et adhésifs.

Ainsi, lorsque l'on cherche à synthétiser des chaînes greffées avec en moyenne 2 co-monomères fonctionnels, la fraction de chaînes avec au plus un

25 site fonctionnel devient importante quand le degré de polymérisation moyen est inférieur à une valeur seuil (e.g. 20 ou 30). La polymérisation radicalaire contrôlée permet, elle, de réduire, voire inhiber, la formation de ces oligomères à zéro ou un site fonctionnel qui dégradent les performances en application.

Dans la suite de la description, le terme polymère est utilisé pour décrire

30 des homopolymères ou des copolymères sauf indication contraire.

De plus, on entend par polymère à blocs un copolymère comprenant au moins deux enchaînements successifs de blocs d'unités monomères de constitutions chimiques différentes. Les blocs peuvent être constitués d'un

homopolymère ou d'un polymère obtenu à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés. Dans ce cas, le bloc peut être un copolymère statistique. Le copolymère à blocs peut comprendre deux blocs constitués, chacun, de copolymères statistiques. Dans ce cas, les monomères

5 éthyléniquement insaturés sont tels que les blocs obtenus sont de natures différentes. Par natures différentes, on entend des blocs constitués de monomères de types différents, mais aussi des blocs constitués de monomères de même type mais dans des quantités différentes.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire à l'aide d'un nouvel agent de contrôle.

10

Un deuxième but de l'invention est de proposer un procédé de polymérisation au cours duquel les masses molaires moyennes en nombre M_n des polymères obtenus sont bien contrôlées, ces masses molaires moyennes en nombre M_n évoluant de manière croissante avec la conversion du monomère.

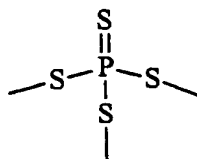
15 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères fonctionnalisés en bout de chaîne.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront dans la suite de la description sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé de préparation d'un polymère fonctionnalisé de première génération qui comprend une étape de

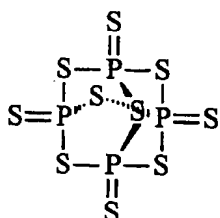
20 polymérisation radicalaire d'une composition comprenant :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé
- une source de radicaux libres, et
- au moins un composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate.

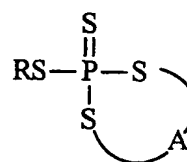
25 Par groupement tétrathiophosphate, on entend un groupement de formule :



Plus particulièrement, le composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate est choisi parmi un composé de formule (IA) (le décassulfure tétraphosphoré ou P_4S_{10}) et un composé de formule générale (IB):

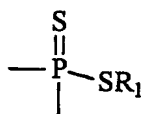


(IA)

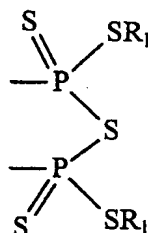


(IB)

10 - où A représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, ou un groupement choisi parmi les groupements de formules (IIA) et (IIB) suivantes :



(IIA)



(IIB)

15 avec R_1 , identique ou différent, représente un groupe alkyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, éventuellement substitué,

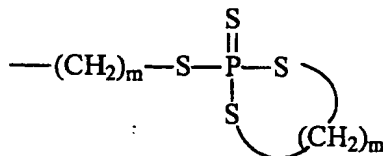
- et où R, différent ou identique, représente :

20 . un groupe alkyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,

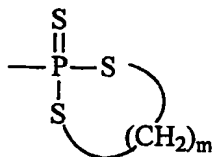
. un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique ou éventuellement substitué,

. une chaîne polymère,

. un radical de formule (IIIA) :



. un radical de formule (IIIB) :



- 5 avec m, identique ou différent, un nombre entier supérieur ou égal à 2.
Avantageusement, m est inférieur ou égal à 5.

10 Selon la présente invention, les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitués présentent généralement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 12, et plus préférentiellement 1 à 9 atomes de carbone. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être également substitués notamment par des atomes d'oxygène, sous forme notamment d'esters, des atomes de soufre ou d'azote.

15 Parmi les radicaux alkyle, on peut notamment citer le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, octyle, decyle ou dodécyle.

 Les radicaux alcène sont des radicaux généralement de 2 à 10 atomes de carbone, ils présentent au moins une insaturation éthylénique, tel que le radical vinyle ou allyle.

20 Les groupes alcyne sont des radicaux généralement de 2 à 10 atomes de carbone, ils présentent au moins une insaturation acétylénique, tel que le radical acétylényle.

 Parmi les radicaux aryle, on peut notamment citer le radical phényle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Parmi les radicaux aralkyle, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Lorsque R est un hétérocycle, on préfère le radical piperidine, morpholine, pyrrolidone ou piperazine.

Lorsque R est une chaîne polymère, cette chaîne polymère peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation.

Le groupe R, lorsqu'il est substitué, peut être substitué par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, des cycles carbonés saturés ou non, des hétérocycles saturés ou non, ou des groupes :
 10 alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR'), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR'), carbamoyle (-CONR'₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR'₂), halogène, perfluoroalkyle C_nF_{2n+1},
 15 allyle, époxy, alkoxy (-OR'), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R' représentant un groupe alkyle ou aryle ou une chaîne polymère.

20 Selon un mode de réalisation particulier, R est un groupe alkyle substitué ou non, de préférence substitué.

Lorsque A représente un radical alkyle, éventuellement substitué, le radical alkyle préféré est le radical de formule



, dans laquelle m est un nombre entier supérieur ou égal à 2.

Avantageusement, la valeur maximale de m est 5.

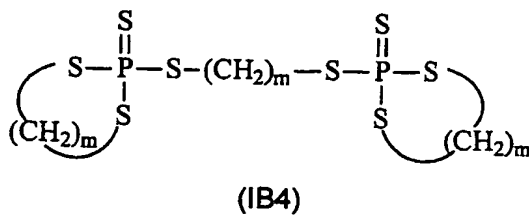
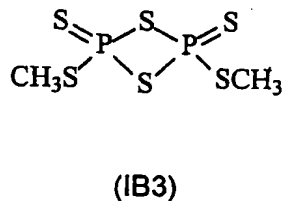
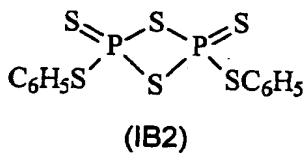
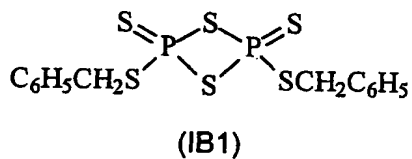
De préférence, les groupes R₁ dans un composé de formule (IB) sont
 30 identiques.

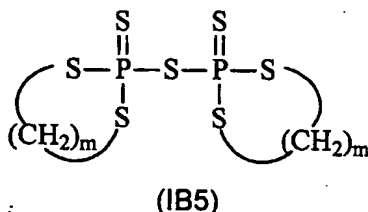
De préférence, les groupes R et R₁ dans un composé de formule (IB) sont identiques.

Le composé (IB) utile dans la présente invention est par exemple un composé de formule (IB) dans laquelle R est choisi parmi :

- C₆H₅
- CH₂C₆H₅
- 5 - CH(CH₃)(C₆H₅)
- C(CH₃)₂(C₆H₅)
- C(CH₃)₂CN.

Parmi les composés de formules (IB), on peut notamment choisir les
10 composés de formules (IB1), (IB2), (IB3), (IB4) et (IB5) suivantes :





Les composés de formules (IA) et (IB) présentent l'avantage d'être
 5 facilement accessibles. Le composé de formule (IA) et certains réactifs de
 formule (IB), tel que le composé 2,4-bis(methylthio)-2,4-dithio-1,3,2,4-
 dithiadiphosphetane, sont des produits commerciaux. Certains réactifs de formule
 (IB) peuvent être notamment obtenus par réaction entre le composé de formule
 (IA) avec au moins un alcool (ROH) ou au moins un thiol (RSH) (H. Davy, *J.*
 10 *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 457 (1982) ; G. Ohms et al. *J. Chem. Soc. Dalton*
Trans. 1297 (1995) ; M. Démarcq *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2221 (1988)).

Le procédé de l'invention est dans tous les cas mis en œuvre en présence
 d'une source de radicaux libres, cependant, pour certains monomères, tels que le
 styrène, les radicaux libres permettant d'initier la polymérisation peuvent être
 15 générés par le monomère à insaturation éthylénique, lui-même à des
 températures suffisamment élevées généralement supérieures à 100°C. Il n'est
 pas, dans ce cas, nécessaire d'ajouter une source de radicaux libres
 supplémentaires.

La source de radicaux libres utile dans le procédé de la présente invention
 20 est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. L'initiateur de
 polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement
 utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des
 initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire,
 25 l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le
 t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le
 peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde
 de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate
 d'ammonium,
- 30 - les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-
 azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-

azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le
5 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

10 . les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou
15 d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

20 Selon un mode de réalisation, la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 50 % en mole, de préférence d'au plus 20 % en mole, par rapport à la quantité de composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate.

Les monomères éthyléniquement insaturés utiles dans le procédé de la
25 présente invention sont tous les monomères qui polymérisent en présence du composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate pour donner des chaînes polymères actives.

Ces monomères éthyléniquement insaturés sont par exemple

- le styrène et les dérivés du styrène comme l'alphaméthylstyrène ou le
30 vinyltoluène
- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle et de vinylidène,

- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
 - les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle,
 - les diènes par exemple le butadiène, le chloroprène,
 - les esters (méth)acryliques,
 - les nitriles vinyliques,
 - l'acide vinylphosphonique et ses dérivés.
- On préfère utiliser les monomères suivants :
- le styrène et les dérivés du styrène comme l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène,
 - les halogénures de vinyle et de vinylidène,
 - les nitriles vinyliques,
 - les diènes par exemple le butadiène ou le chloroprène,

- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote, tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole.

5 Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de
10 méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

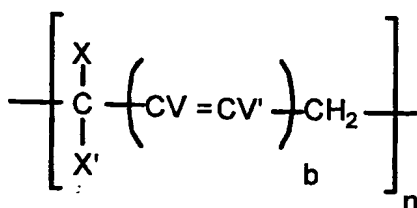
Pour la préparation de bloc polyvinylamines, on utilise de préférence à titre
15 de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Pour la préparation de bloc polyalcoolvinyliques, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide
20 carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Les types et quantités de monomères polymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être
25 facilement déterminées par l'homme du métier.

Ces monomères éthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, dans le procédé de préparation d'un polymère de première génération, le monomère éthyléniquement insaturé
30 correspond à la formule (VIA) : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$, le polymère de première génération obtenu comprend n fois l'unité de formule (IV) :



Formule (IV)

, avec

- n est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur à 6,
- V, V', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R₂, OR₂, O₂COR₂, NHCOH, OH, NH₂, NHR₂, N(R₂)₂, (R₂)₂N⁺O⁻, NHCOR₂, CO₂H, CO₂R₂, CN, CONH₂, CONHR₂ ou CON(R₂)₂, dans lesquels R₂ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique, et
- b est 0 ou 1.

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution, en émulsion, en dispersion ou en suspension. De préférence, elle est mise en œuvre en solution ou en émulsion.

De préférence, le procédé est mis en œuvre de manière semi-continue.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et éventuellement de l'initiateur de polymérisation.

Généralement, le procédé est mis en œuvre en l'absence de source UV, par amorçage thermique.

Selon une variante de l'invention, on peut ajouter à la composition du procédé selon l'invention au moins un composé organique acide.

Cette variante permet notamment d'obtenir des polymères présentant un indice de polydispersité (M_w/M_n) faible, en général d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5, M_w étant la masse moléculaire en poids.

Plus particulièrement, l'acide utilisé est un composé de formule R_3COOH , formule dans laquelle R_3 représente un groupe alkyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, éventuellement substitué, un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique éventuellement substitué.

On peut mettre en oeuvre le procédé de l'invention à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés. On obtient dans ce cas un polymère de première génération statistique. En sélectionnant des monomères de natures particulières, par exemple des monomères hydrophiles et des monomères hydrophobes et la quantité de chacun de ces monomères dans le bloc, on obtient un bloc ayant des propriétés particulières. Ce mode opératoire est particulièrement intéressant lorsque le polymère de première génération ainsi obtenu est un intermédiaire dans la préparation d'un copolymère à blocs.

La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'un copolymère à blocs de N ème génération, par polymérisation radicalaire, N étant supérieur ou égal à 2, qui comprend :

- une première étape de polymérisation radicalaire telle que décrite précédemment pour former le polymère de première génération, suivi de
- $N-1$ étapes de polymérisation radicalaire, chacune de ces étapes étant mise en oeuvre à partir d'une composition, telle que décrite précédemment, comprenant :
 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé
 - une source de radicaux libres, et
 - le polymère à blocs obtenu à l'étape de polymérisation radicalaire précédente, le ou les monomères éthyléniquement insaturés étant tels que le bloc formé à cette étape est de nature différente du bloc formé à l'étape précédente.

Par exemple, on peut obtenir un copolymère à blocs de deuxième génération par un procédé qui comprend la polymérisation radicalaire d'une composition comprenant :

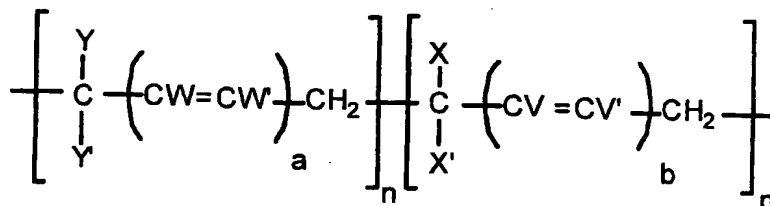
- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- le polymère de première génération obtenu par polymérisation radicalaire de la composition contenant le composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate et des monomères éthyléniquement insaturés, le bloc ainsi obtenu étant de nature différente du polymère de première génération.

Selon un mode de réalisation de l'invention, (1) on synthétise un polymère de première génération à partir d'une composition comprenant un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, d'une source de radicaux libres et d'un composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate et ensuite (2) on utilise le polymère de première génération obtenu à l'étape (1) pour préparer un copolymère diblocs (de deuxième génération) par mise en contact de ce polymère de première génération avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés et une source de radicaux libres, le bloc obtenu à l'étape (2) étant de nature différente du polymère de première génération de l'étape (1).

Cette étape (2) peut être répétée avec de nouveaux monomères et le copolymères dibloc obtenu pour synthétiser un nouveau bloc et obtenir un copolymère tribloc.

On peut ainsi répéter autant de fois que nécessaire l'étape de polymérisation à partir d'un copolymère à blocs pour obtenir un copolymère avec un bloc supplémentaire.

Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir un copolymère dibloc comprenant deux blocs de formule (V) :



Formule (V)

à partir d'une composition comprenant :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule (VIB) : $CYY'(CW=CW')_a=CH_2$,
- un polymère de première génération tel que décrit ci-dessus,
- n et n', identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1,
- 5 - V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R_2 , OR_2 , O_2COR_2 , $NHCOH$, OH , NH_2 , NHR_2 , $N(R_2)_2$, $(R_2)_2N^+O^-$, $NHCOR_2$, CO_2H , CO_2R_2 , CN , $CONH_2$, $CONHR_2$ ou
- 10 $CON(R_2)_2$, dans lesquels R_2 est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique, et
- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

15 Les monomères éthyléniquement insaturés qui sont utiles sont ceux décrits précédemment.

Selon ce procédé de préparation de polymères à blocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le

20 même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

Lorsque l'on veut obtenir un bloc statistique, l'étape de polymérisation est mise en œuvre avec une composition contenant un mélange de monomères

25 éthyléniquement insaturés.

La présente invention concerne aussi les polymères de première génération et les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus selon l'un quelconque des procédés de l'invention. Ces polymères présentent une masse moléculaire contrôlée.

30 Selon un mode de réalisation particulier, les polymères à blocs comprennent au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes:

- polystyrène/poly p-méthylstyrène

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertibutyle,
- polystyrène/polyvinylpyridine,
- 5 - polystyrène/polybutadiène

Un des blocs peut aussi être constitué d'un copolymère statistique obtenu à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés.

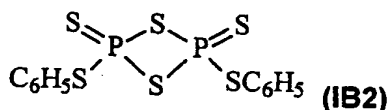
Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

10

EXEMPLES:

Exemple 1 : SYNTHÈSE DE COMPOSÉS DE FORMULE (IB)

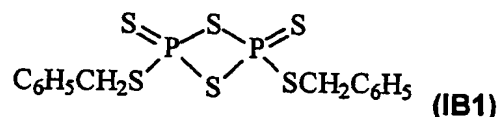
- 15 **Exemple 1.1 : Synthèse du 2,4-bis(phénylthio)-2,4-dithioxo-1,3,2,4-dithiadiphosphetane (IB2)**



- 20 Le procédé est issu de la référence H. Davy, *Sulfur Letters*, Vol 3(2) 39, (1985).
 P_4S_{10} (44.4 g, 0.1 mol) est mélangé avec 150 mL de dichlorobenzène jusqu'à reflux de ce solvant (160°C). Le phénylthiol (47mL) est ajouté lentement à la solution durant 90 minutes en augmentant la température jusqu'à 190°C. La solution devient limpide ; la température de la réaction est abaissée à 100°C.
- 25 L'agitation est stoppée afin de laisser décanter le P_4S_{10} résiduel. La solution est filtrée à chaud. Le produit cristallise après filtration. Le rendement est de 60%.
 RMN ^1H (CS_2) : 7,3-7,7 ppm : groupement phényle. RMN ^{31}P (CS_2) : 22,9 ppm.

- 30 **Exemple 1.2 : Synthèse du 2,4-bis(benzylthio)-2,4-dithioxo-1,3,2,4-dithiadiphosphetane (IB1)**

18



Le procédé est issu de la référence H. Davy, *Sulfur Letters*, vol3(2) 39 (1985).

P4S10 (8.88 g, 0.02 mol) est mélangé avec 30 ml de dichlorobenzène jusqu'à
 5 reflux de ce solvant (160°C). Le benzylthiol (16,5 ml ; 0,14 mol) est ajouté
 lentement à la solution durant 40 minutes en augmentant la température jusqu'à
 190°C. La solution devient limpide ; la température de réaction est ensuite
 abaissée à 80°C. L'agitation est stoppée afin de laisser décanter le P4S10
 résiduel. La solution est filtrée à chaud. Le produit cristallise lentement après
 10 filtration. Le rendement est de 50%.

Exemple 2 : SYNTHÈSE DES POLYMERES

Dans les exemples donnés ci-dessous, les réactions de polymérisation
 15 sont effectuées dans des appareillages de type Schlenk. Dans chaque cas, le
 mélange contenu dans le réacteur est connecté à une rampe à vide, plongé dans
 l'azote liquide, puis trois cycles de congélation-vide-retour à température
 ambiante- afin de dégazer le mélange. Le réacteur est ensuite laissé sous azote
 à la température appropriée. Le suivi cinétique est réalisé en effectuant des
 20 prélèvements du milieu réactionnel au cours du temps, sous courant d'azote. La
 conversion du monomère est déterminée par gravimétrie après évaporation sous
 vide du monomère résiduel.

Les (co)polymères sont analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)
 en utilisant le THF comme solvant d'élution ; les masses molaires sont exprimées
 25 en équivalents polystyrène (g.mol⁻¹).

Ces exemples démontrent que la polymérisation radicalaire des monomères
 éthyléniquement insaturés est contrôlée en faisant appel aux précurseurs
 cycliques porteurs de tétrathiophosphate. Le contrôle de la polymérisation est
 notamment mis en évidence à travers la croissance des masses molaires
 30 moyennes en nombre (Mn) avec la conversion du monomère.

Exemple 2.1. : polystyrène préparé à partir de P4S10

On mélange 0,015 g ($3,33 \times 10^{-5}$ mole) de P_4S_{10} , 5,5 mg ($3,33 \times 10^{-5}$ mole) d'AIBN et 4,54 g ($4,37 \times 10^{-2}$ mole) de styrène. Après dégazage, le milieu réactionnel est porté à 60°C. L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion du styrène est indiquée dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Polymérisation en masse du styrène amorcée par l'AIBN en présence de P_4S_{10} : $[S]/[P_4S_{10}] = 1313$, $[AIBN]/[P_4S_{10}] = 1$, $T = 60^\circ C$.

Prélèvement	Temps(hr)	Conversion (%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g / mol)
1	1	1	8
2	3	3	14
3	7	6	22
4	21	15	43
5	29	20	44
6	48	28	50

Exemple 2.2. : polystyrène préparé à partir du 2,4-dithioxo-2,4-bis(méthylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane (IB3)

On mélange 0,125 g ($4,39 \times 10^{-4}$ mole) de précurseur 2,4-dithioxo-2,4-bis(méthylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane, 7,5 mg ($4,57 \times 10^{-5}$ mole) d'AIBN et 4,54 g ($4,37 \times 10^{-2}$ mole) de styrène. Après dégazage, la solution est portée à 60°C. L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion du styrène est indiquée dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Polymérisation en masse du styrène amorcé par l'AIBN en présence du 2,4-dithioxo-2,4-bis(méthylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane :

$[S]/[IB3]=100$, $[AIBN]/[IB3]=0,1$, $T=60^{\circ}\text{C}$

5

Prélèvement	Temps	Conversion (%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g / mol)
1	2h15 min.	10	3,9
2	4h40 min.	17	9
3	22h50 min.	40	25
4	44h	60	70

Exemple 2.3. : polystyrène préparé en présence du 2,4-dithioxo-2,4-bis(benzylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane (IB1) et d'acide benzoïque

On mélange 0,114 g ($2,62 \times 10^{-4}$ mole) de précurseur 2,4-dithioxo-2,4-bis(benzylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane (IB1), 67 mg ($5,5 \times 10^{-4}$ mole) d'acide benzoïque dans 3 ml de toluène à 110°C durant une heure.

Après retour à température ambiante on ajoute 17,2 mg ($1,04 \times 10^{-4}$ mole) d'AIBN et 6ml ($5,24 \times 10^{-2}$ mole) de styrène. Après dégazage, la solution est portée à 60°C . L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion du styrène est indiquée dans le tableau 3 ci-dessous :

20

25

Tableau 3 : Polymérisation en masse du styrène amorcé par l'AIBN en présence du 2,4-dithioxo-2,4-bis(benzylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane et d'acide benzoïque: $[S]/2[IB1]=100$; $[C_6H_5COOH]/[IB1]=2,1$; $[AIBN]/2[IB1]=0,2$; $T=60^\circ C$

Prélèvement	Temps	Conversion (%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g / mol)
1	1h15 min.	5	0,4
2	4h	15	0,5
3	7h30 min.	22	1,2
4	23h	45	4

5

Exemple 2.3. : homopolystyrène préparé en présence du 2,4-dithioxo-2,4-bis(phénylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane (IB2) et d'acide benzoïque

10

On mélange 37 mg ($9,21 \times 10^{-5}$ mole) de précurseur 2,4-dithioxo-2,4-bis(phénylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane (IB2), 20 mg ($5,5 \times 10^{-4}$ mole) d'acide benzoïque et 3 ml ($2,62 \times 10^{-2}$ mole) de styrène. Après dégazage, la solution est portée à $110^\circ C$. L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion du styrène est indiquée dans le tableau 4 ci-dessous :

15

Tableau 4 : Polymérisation en masse du styrène amorcée par l'AIBN en présence du 2,4-dithioxo-2,4-bis(phénylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane et d'acide benzoïque: $[S]/2[IB2]=142$; $[C_6H_5COOH]/[IB2]=1,85$; $T=110^\circ C$

20

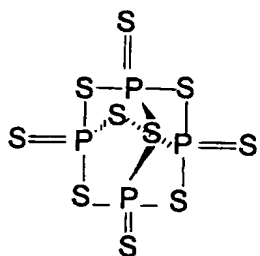
Prélèvement	Temps (hr)	Conversion (%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g / mol)
1	15	15	1,2
2	44	24	5,6
3	111	70	11

REVENDICATIONS

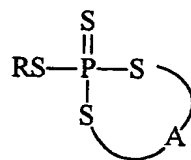
1. Procédé de préparation d'un polymère de première génération qui comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une composition comprenant

- 5
- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
 - une source de radicaux libres, et
 - au moins un composé organique cyclique comportant au moins un tétrathiophosphate.

- 10
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate est choisi parmi un composé de formule (IA) (le décasulfure tétraphosphoré ou P_4S_{10}) et un composé de formule générale (IB):



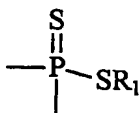
(IA)



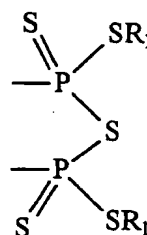
(IB)

15

- où A représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, ou un groupement choisi parmi les groupements de formules (IIA) et (IIB) suivantes :



(IIA)



(IIB)

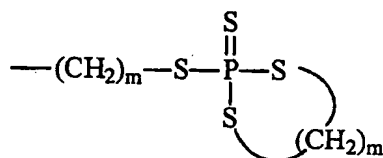
20

avec R_1 , identique ou différent, représente un groupe alkyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, éventuellement substitué,

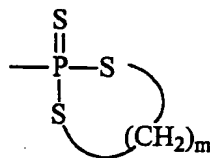
- et où R, différent ou identique, représente :
 . un groupe alkyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,

5 . un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique ou éventuellement substitué,

. une chaîne polymère,
 . un radical de formule (IIIA) :



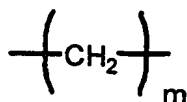
10 . un radical de formule (IIIB) :



avec m un nombre entier supérieur ou égal à 2.

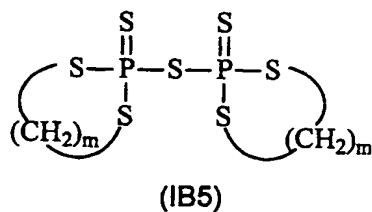
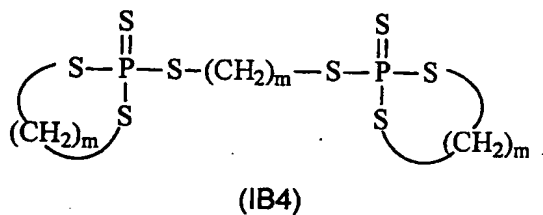
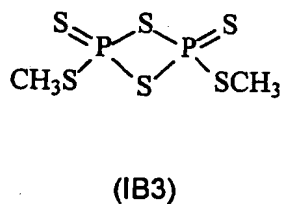
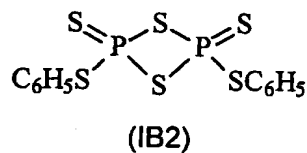
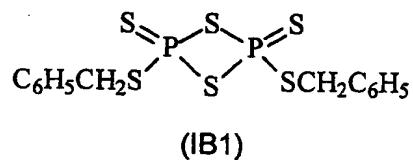
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé
 15 de formule (IB) est choisi par les composés de formule (IB) avec A représentant un groupement de formule (IIA) ou (IIB) dans laquelle les groupements R et R1 sont identiques.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce
 20 que le composé organique cyclique comportant au moins un groupement tétrathiophosphate est un composé de formule (IB) dans laquelle A représente un radical de formule :



dans laquelle m est un nombre entier supérieur ou égal à 2.

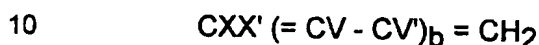
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que les composés de formule (IB) sont choisis parmi les composés de formules (IB1) à (IB5) suivantes :



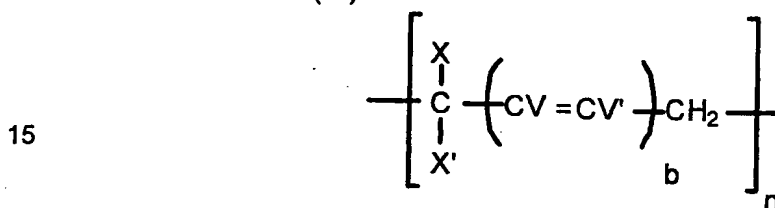
dans laquelle m est un nombre entier supérieur ou égal à 2.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un composé organique acide.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le monomère éthyléniquement insaturé correspond à la formule (VIA) suivante :



, et le polymère à blocs de première génération obtenu comprend n fois l'unité de formule (IV) :



formule (IV)

, avec

- n est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur à 6,
- V, V', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R₂, OR₂, O₂COR₂, NHCOH, OH, NH₂, NHR₂, N(R₂)₂, (R₂)₂N⁺O⁻, NHCOR₂, CO₂H, CO₂R₂, CN, CONH₂, CONHR₂ ou CON(R₂)₂, dans lesquels R₂ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique, et
- b est 0 ou 1.

8. Procédé de préparation d'un copolymère à blocs de Nième génération par polymérisation radicalaire, N étant supérieur ou égal à 2, qui comprend :

- . au moins un monomère éthyléniquement insaturé**

- une source de radicaux libres, et

5

- au moins un composé organique cyclique comportant au moins un groupement tetrathiophosphate tel que défini à l'une des revendications 1 à 4,

- un nombre N-1 étapes de polymérisation radicalaire, chacune de ces étapes étant mise en œuvre à partir d'une composition comprenant :

10

- . au moins un monomère éthyléniquement insaturé,

- une source de radicaux libres, et

- le polymère à blocs obtenu à l'étape de polymérisation précédente, le ou les monomères éthyléniquement insaturés étant tels que le bloc formé à cette étape est de nature différente du bloc formé à l'étape précédente.

15

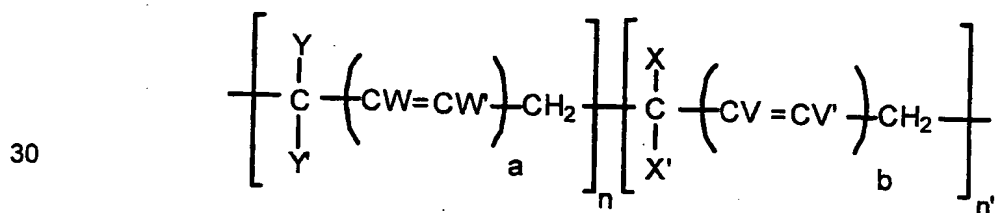
9. Procédé selon la revendication précédente de préparation d'un copolymère à blocs de deuxième génération qui comprend la polymérisation radicalaire d'une composition comprenant :

20

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- le polymère de première génération obtenu selon le procédé de l'une des revendications 1 à 6.

25

10. Procédé selon la revendication 8 pour la préparation de copolymère dibloc comprenant deux blocs de formule (V) :



formule (V)

à partir d'une composition comprenant :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule (VIB) : $CYY'(CW=CW')_a=CH_2$,
- un polymère de première génération obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 6,
- 5 - n et n', identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1,
- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R_2 , OR_2 , O_2COR_2 , $NHCOH$, OH , NH_2 , NHR_2 , $N(R_2)_2$, $(R_2)_2N^+O^-$, $NHCOR_2$, CO_2H , CO_2R_2 , CN , $CONH_2$, $CONHR_2$ ou $CON(R_2)_2$, dans lesquels R_2 est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,
- 10 et
- 15 - a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi le styrène et les dérivés du styrène, comme l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène, les halogénures de vinyle, les nitriles vinyliques, les diènes, par exemple le butadiène ou le chloroprène, les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote, tel que par exemple les vinylpyridines et le vinylimidazole.

12. Polymères susceptibles d'être obtenus par un procédé tel que défini selon l'une des revendications précédentes.

13. Polymères selon la revendication précédente, caractérisés en ce qu'ils présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

14. Polymères selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisés en ce qu'ils présentent au moins deux blocs polymères.

15. Polymères selon la revendication précédente dans lesquels les deux blocs sont choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/poly p-méthylstyrène
- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- 10 - polystyrène/polyvinylpyridine,
- polystyrène/polybutadiène

16. Polymères selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lesquels au moins un des blocs est constitué d'un polymère statistique obtenu à
15 partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2816311

N° d'enregistrement
nationalFA 594612
FR 0014202

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DE 18 00 327 A (ELEKTROCHEMISCHE WERKE MÜNCHEN) 10 juillet 1969 (1969-07-10) ---		C08F2/38 C08F293/00
A	WO 00 20465 A (THE UNIVERSITY OF AKRON) 13 avril 2000 (2000-04-13) ---		
D,A	WO 98 01478 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 15 janvier 1998 (1998-01-15) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL. 7)
			C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 mai 2001		Cauwenberg, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & . membre de la même famille, document correspondant</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.